明細書

光学用易接着性ポリエステルフィルム及び光学用積層ポリエステルフィルム

5 技術分野

10

15

20

25

本発明は、タッチパネル、液晶表示板(LCD)、テレビやコンピューターのブラウン管(CRT)、プラズマディスプレイ(PDP)等の表示画面の前面に装着して、外光の写り込み、ぎらつき、虹彩状色彩等を抑制することができる、反射防止性を付与した反射防止フィルムの基材として用いられる、光学用易接着性ポリエステルフィルム及び該フィルムの塗布層の少なくとも片面にハードコート層を積層してなる光学用積層ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

タッチパネル、コンピューター、テレビ、液晶表示装置等のディスプレイ、装飾材等の前面には、透明プラスチックフィルムからなる基材に、電子線、紫外線または熱硬化系の樹脂からなるハードコート層を積層させたハードコートフィルムが使用されている。また、基材の透明プラスチックフィルムとしては、透明な二軸配向ポリエステルフィルムが一般的に用いられ、基材のポリエステルフィルムとハードコート層との密着性を向上させるために、これらの中間層として易接着層を設けられる場合が多い。

前記のハードコートフィルムには、温度、湿度、光に対する耐久性、透明性、耐薬品性、耐擦傷性、防汚性等が求められている。また、ハードコートフィルムには、ディスプレイや装飾材などに用いられることから、視認性や意匠性が要求されている。そのため、任意の角度から見たときの反射光によるぎらつきや虹彩状色彩等を抑えるため、ハードコート層の上層に、高屈折率層と低屈折率層を相互に積層した多層構造の反射防止層を設けることが一般的に行われている。

しかしながら、ディスプレイや装飾材などの用途では、近年、さらなる大画面化 (大面積化)及び高級性が求められ、それにともなって特に蛍光灯下での虹彩 状色彩 (干渉縞)の抑制に対する要求レベルが高くなってきている。また、蛍光 灯は昼光色の再現性のため3波長形が主流となってきており、より干渉縞が出やすくなっている。さらに、反射防止層の簡素化によるコストダウン要求も高くなってきている。そのため、ハードコートフィルムのみでも干渉縞をできるだけ抑制することが求められている。

ハードコートフィルムの虹彩状色彩(干渉縞)は、基材のポリエステルフィルムの屈折率(例えば、PETでは1.62)とハードコート層の屈折率(例えば、アクリル樹脂では1.49)との差が大きいため発生すると考えられている。

5

10

15

20

25

この屈折率差を小さくして干渉縞の発生を防止するために、ハードコート層に 金属酸化物微粒子を添加することにより、ハードコート層の屈折率を高くする方 法が、例えば、特開平7-151902号公報に開示されている。しかしながら、ハードコート層への金属酸化物微粒子の添加により、ハードコート層本来の機能である透明性、耐薬品性、耐擦傷性、防汚性等が低下する。また、係るハードコート層の上にさらに反射防止層を設けた場合は、ハードコート層の屈折率の変化に合わせた、反射防止層の最適化が必要になる。

また、ハードコート層の干渉縞を抑制する他の方法として、フィルムの局所的な厚みのバラツキに着目し、易接着フィルムを製造した後、該フィルムにカレンダー処理を行ってフィルムの局所的な厚みのバラツキを小さくする方法が、特開2001-71439号公報に開示されている。しかしながら、前記方法はフィルム単独で干渉縞を評価しており、ハードコート層を積層した際の界面の屈折率の差に基づく干渉縞に関しては何ら検討がされていないし、さらに工程も増加するため生産性の点で問題がある。

また、ハードコートフィルムを構成する層の厚さ斑に着目し、干渉縞の面積比を規定した発明が、特開2002-241527号公報に開示されている。しかしながら、厚さ斑の程度や低減方法が明細書中に具体的に記載されていない。例えば、各層の厚さ斑を低減するためには、各層の厚みを厳密に制御することが必要であり、生産性または歩留まりの点から問題がある。

さらに、フィルム自体の裏面反射率に着目して、裏面反射率を抑えて、特定の 硬度のハードコートを積層する方法も、例えば、特開2002-210906号 公報に開示されている。しかしながら、該公報に記載の方法では、ハードコート

フィルムのハードコート層の反対面に特定屈折率と特定厚みを有するコート層を設け、かつ裏面反射率を0.1%以下となるように制御しなければならない。そのため、裏面までを含めたフィルムの設計が必要である。しかも、フィルム製造時に裏面反射率が常に0.1%以下となるように、裏面反射率を測定しながら、裏面反射率が範囲外となる場合には条件変更を行うなど裏面反射率の制御が煩雑である。

発明の開示

5

10

20

25

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、蛍光灯下での虹彩状色彩を抑制し、かつ、ハードコート層と の密着性、高温高湿下での密着性(耐湿熱性)に優れる光学用易接着性ポリエス テルフィルム及び該フィルムに特定のハードコート層を積層してなる光学用積層 ポリエステルフィルムを提供することにある。

15 課題を解決するための手段

本発明では、易接着層の屈折率に着目し、基材のポリエステルフィルムと易接着層との屈折率差、易接着層とハードコート層の屈折率差をそれぞれ小さくなるように、易接着層を構成する樹脂と添加剤の種類と含有量で易接着層の屈折率を制御することにより、ハードコート層との密着性、及び高温高湿下での密着性(耐湿熱性)を維持しながら、蛍光灯下での虹彩状色彩を抑制できることを見出したものである。

すなわち、本発明は、二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、水性ポリエステル樹脂(A)と、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)とを主たる構成成分とし、(A)/(B)の混合比(質量比)が10/90~95/5である樹脂組成物を含む水系塗布液を塗布、乾燥した後、少なくとも一方向に延伸された塗布層を積層してなることを特徴とする光学用易接着性ポリエステルフィルムである。また、前記の易接着性ポリエステルフィルムの塗布層の少なくとも片面に、電子線また

は紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層を積層してなる光学用積層ポリエステルフィルムである。

発明の効果

5

15

20

25

本発明の光学用易接着ポリエステルフィルムは、該フィルムの易接着層にハードコート層を積層した際に、外光の写り込み、ぎらつき、虹彩状色彩等を抑制する反射防止性に優れ、かつハードコート層との密着性及び高温高湿下での密着性(耐湿熱性)に優れる。

10 発明を実施するための最良の形態

(基材フィルム)

本発明で基材として用いる二軸延伸ポリエステルフィルムは、ポリエステル樹脂より構成されるフィルムであり、主に、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートの少なくとも1種を構成成分とする。これらのポリエステル樹脂の中でも、物性とコストのバランスからポリエチレンテレフタレートが最も好ましい。また、ポリエステルフィルムは二軸延伸することで、耐薬品性、耐熱性、機械的強度などを向上させることができる。

また、前記の二軸延伸ポリエステルフィルムは、単層であっても複層であってもかまわない。これらの各層には、必要に応じて、ポリエステル樹脂中に各種添加剤を含有させることができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などが挙げられる。

また、フィルムの滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性や、耐摩耗性、耐スクラッチ性などの摩耗特性を改善するために、基材のポリエステルフィルム中に不活性粒子を一般的に含有させている。しかしながら、本発明のフィルムは光学用部材の基材フィルムとして用いるため、高度な透明性を維持しながらハンドリング性に優れていることが要求される。具体的には、光学用部材として使用する場合、透明性は易接着性ポリエステルフィルムの全光線透過率

5

10

15

20

25

が85%以上であることが好ましく、90%以上が特に好ましい。全光線透過率は高いほど透明性に優れるが(100%が理想)、ハンドリング性は低下し、工業レベルでの生産が困難となる。したがって、全光線透過率の上限値は96%とすることが好ましい。

そのため、基材フィルム中への不活性粒子の含有量はできるだけ少ないほうが 好ましい。したがって、フィルムの表層のみに粒子を含有させた多層構成にする か、あるいは、フィルム中に実質的に粒子を含有させず、塗布層にのみ微粒子を 含有させることが好ましい。

特に、透明性の点から、ポリエステルフィルム中に不活性粒子を実質上含有させない場合は、フィルムのハンドリング性を向上させるために、無機及び/または耐熱性高分子粒子を水系塗布液中に含有させ、塗布層表面に凹凸を形成させることが重要である。なお、「不活性粒子が実質上含有されていない」とは、例えば、無機粒子の場合、蛍光X線分析で粒子に由来する元素を定量分析した際に、検出限界以下となるような含有量を意味する。

本発明の易接着性ポリエステルフィルムにおいて、塗布層は水性ポリエステル 樹脂(A)と、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)とを主たる構成成分とし、(A)/(B)の 混合比(質量比)が10/90~95/5である樹脂組成物からなる。

この樹脂組成物は基材フィルムの延伸工程中の熱で加熱することにより、チタンキレート化合物、チタンアシレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、またはジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)が、ポリエステル樹脂との架橋反応により均一な膜を生成する。すなわち、前記の金属キレート化合物または金属アシレート化合物は加熱処理することにより分解するため、塗布層中には塗布液に添加した状態では存在しない。

そこで、熱処理後の塗布層中の金属元素(TiまたはZr)の含有量から、塗布液中の金属キレート化合物または金属アシレート化合物の含有量は、以下のように算出する。

(1)まず、塗布層中のキレートまたはアシレートの残渣から塗布液中に含有

5

10

15

20

25

させたキレートまたはアシレートの種類を同定する。

(2) 次いで、塗布層中の金属元素 (TiまたはZr) の含有量から、塗布液中の前記の金属キレート化合物または金属アシレート化合物の含有量を算出する

塗布層の屈折率は、チタンキレート化合物、チタンアシレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、またはジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)の組成比を大きくすることにより、ポリエステル樹脂(A)単独の場合よりも高くすることができる。

塗布層の屈折率を高くすることは、金属微粒子を含有させることでも達成する ことができるが、金属微粒子を含有させることにより塗布層の延伸性およびハー ドコート層と基材フィルム間の密着性は低下する。

本発明で使用するポリエステル樹脂(A)は、その分子鎖に水酸基やカルボキシル基等の活性部位を導入してもよいが、特に導入しなくとも高温でエステル結合部位が可逆反応を起こすため、任意の場所で架橋反応が起こり、結果として緻密な膜が得られる。

また、アクリル樹脂で同様な架橋性を持たせるためには、架橋性官能基を導入する必要がある。しかしながら、アクリル樹脂自体の屈折率が低いために、チタンキレート化合物、チタンアシレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、またはジルコニウムアシレート化合物を併用しても、本発明の塗布層と同様な屈折率に制御することは困難である。

さらに、塗布層の構成成分であるポリエステル樹脂(A)は基材ポリエステルフィルムとの密着性に関与するため、水性ポリエステル樹脂(A)と前記化合物(B)との組成比(A/B)が10/90未満の場合、基材フィルムとの密着性が低下し、かつ塗布層としての延伸性が低下し、延伸時に均一にならない。そのため、光学用として必要な透明性が低下し、易接着層の上に形成させるハードコート層との密着性が問題となる。一方、水性ポリエステル樹脂(A)と前記化合物(B)との組成比(A/B)が95/5を越える場合、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物(B)による架橋が乏しくなるとともに、屈折率も低下する

。そのため、高温高湿下での密着性(耐湿熱性)が低下し、かつ蛍光灯下での虹 彩状色彩の抑制効果が不十分となる。

本発明の水性ポリエステル樹脂(A)とは、水、または水溶性の有機溶剤(例えば、アルコール、アルキルセロソルプ、ケトン系、エーテル系を50質量%未満含む水溶液)、に対して溶解または分散することが可能なポリエステル樹脂を意味する。ポリエステル樹脂に水性を付与するためには、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、エーテル基等の親水性基をポリエステル樹脂の分子鎖に導入することが重要である。前記の親水性基のなかでも、塗膜物性及び密着性の点からスルホン酸基が好ましい。

5

10

15

20

25

スルホン酸基をポリエステルに導入する場合、スルホン酸化合物は、ポリエステルの全酸成分中のうち、1~10モル%とすることがより好ましい。スルホン酸基量が1モル%未満の場合、ポリエステル樹脂が水性を示さなくなり、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)との相溶性も低下するため、均一かつ透明な塗布層が得られにくくなる。また、スルホン酸基量が10モル%を超える場合には、高温高湿下での密着性(耐湿熱性)に劣りやすくなる。

さらに、前記の水性ポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度が40℃以上であることが好ましい。そのため、ポリエステル樹脂(A)の酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系を主成分とすることが好ましい。また、グリコール成分としては、エチレングリコール、プロパングリコール、1,4ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の比較的炭素数の少ないグリコール、またはビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の芳香族系が好ましい。また、ポリエステル樹脂(A)の原料として、ビフェニル等の剛直な成分、または臭素、イオウ等の屈折率の高い原子を有するジカルボン酸成分またはジオール成分をフィルムの物性が低下しない範囲で使用してもよい。ポリエステル樹脂(A)のガラス転移温度が40℃未満であると、高温高湿下での密着性(耐湿熱性)が不十分となりやすくなる。さらに、ポリエステル樹脂(A)の屈折率も低下するために塗布層の屈折率も低下する。その結果

、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制が不十分となりやすくなる。

5

10

15

20

25

塗布層の他の主成分は、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)である。前記の水溶性とは、水、または水溶性の有機溶剤を50質量%未満含む水溶液、に対して溶解することを意味する。

水溶性のチタンキレート化合物としては、ジイソプロポキシピス(アセチルアセトナト)チタン、イソプロポキシ(2-エチル-1,3-ヘキサンジオラト)チタン、ジイソプロポキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジーn-ブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ヒドロキシビス(ラクタト)チタン、ヒドロキシビス(ラクタト)チタン、ヒドロキシビス(ラクタト)チタンのアンモニウム塩、チタンベロキソクエン酸アンモニウム塩等が挙げられる。

また、水溶性のチタンアシレート化合物としては、オキソチタンビス(モノアンモニウムオキサレート)等が、また水溶性のジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムアセテート等が挙げられる。

前記の塗布層には、前記の主成分以外の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコールなどのビニル樹脂、を本発明の効果に影響を与えない範囲で併用してもかまわない。また、架橋剤の併用も本発明の効果に影響を与えない範囲で特に限定されない。使用できる架橋剤としては、尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、これらの付加物と炭素原子数が1~6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂、多官能性エポキシ化合物、多官能性イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、多官能性アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、などが挙げられる。

本発明において、塗布層形成のために使用する塗布液は、水性ポリエステル樹脂(A)と、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート化合物の少なくとも1種(B)と、水系溶剤から主としてなる水系塗布液であ

る。上記水系塗布液をポリエステルフィルム表面に塗布する際には、フィルムへの濡れ性を向上させ、塗布液を均一にコートするために、公知のアニオン系界面活性剤を適量添加することが好ましい。

また、水系塗布液中には、ハンドリング性、帯電防止性、抗菌性など、他の機能性をフィルムに付与するために、無機及び/または耐熱性高分子粒子、帯電防止剤、紫外線吸収剤、有機潤滑剤、抗菌剤、光酸化触媒などの添加剤を含有させることができる。

5

10

15

20

25

塗布液に用いる溶剤は、水以外にエタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール類を、全塗布液に対し50質量%未満の範囲で混合しても良い。さらに、10質量%未満であれば、アルコール類以外の有機溶剤を溶解可能な範囲で混合してもよい。但し、塗布液中のアルコール類とその他の有機溶剤との合計量は、50質量%未満とすることが好ましい。

本発明の光学用積層ポリエステルフィルムは、前記易接着性ポリエステルフィルムの塗布層の少なくとも片面に、電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層を設けることにより得られる。

電子線または紫外線により硬化する樹脂として、アクリレート系の官能基を有するものであり、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、Nービニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、1、6 ーヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を含有するものが使用できる。

但し、紫外線硬化型樹脂の場合には、前記の樹脂中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーペンゾイルベンゾエート、αーアミロキシムエステル、テトラメチルチラウムモノサルファイド、チオキサントン類、また、光増感剤としてnーブチルアミン、トリエチルアミン、トリーnーブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

(易接着性ポリエステルフィルムの製造)

5

15

20

本発明の易接着性ポリエステルフィルムの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略記する)フィルムを例にして説明するが、当然これに限定されるものではない。

10 PET樹脂を十分に真空乾燥した後、押出し機に供給し、Tダイから約280 ℃の溶融PET樹脂を回転冷却ロールにシート状に溶融押出しし、静電印加法により冷却固化せしめて未延伸PETシートを得る。前記未延伸PETシートは、単層構成でもよいし、共押出し法による複層構成であってもよい。また、PET 樹脂中に不活性粒子を実質的に含有させないことが好ましい。

得られた未延伸PETシートを、 $80\sim120$ \mathbb{C} に加熱したロールで長手方向に $2.5\sim5.0$ 倍に延伸して、一軸延伸PET $2.5\sim5.0$ 倍に延伸して、 $2.5\sim5.0$ 倍に延伸 $2.5\sim5.0$ 6 に加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に $2.5\sim5.0$ 6 に延伸する。引き続き、 $160\sim240$ $2.5\sim5.0$ の熱処理ゾーンに導き、 $1\sim60$ 秒間の熱処理を行ない、結晶配向を完了させる。

このフィルム製造工程の任意の段階で、PETフィルムの少なくとも片面に、前記の水系塗布液を塗布する。塗布層はPETフィルムの両面に形成させてもよい。水系塗布液中の樹脂組成物の固形分濃度は、2~35質量%であることが好ましく、特に好ましくは4~15質量%である。

この水系塗布液をPETフィルムに塗布するための方法は、公知の任意の方法 を用いることができる。例えば、リバースロールコート法、グラビアコート法、 キスコート法、ダイコーター法、ロールプラッシュ法、スプレーコート法、エア ナイフコート法、ワイヤーバーコート法、パイプドクター法、含浸コート法、カ ーテンコート法、などが挙げられ、これらの方法を単独で、あるいは組み合わせ て塗工する。

本発明においては、塗布層は、未延伸あるいは一軸延伸後のPETフィルムに前記水系塗布液を塗布、乾燥した後、少なくとも一軸方向に延伸し、次いで熱処理を行って形成させることが重要である。前記塗布液が塗布されたフィルムは、横延伸及び熱処理のためにテンターに導かれ、加熱される。その際、キレート化合物またはアシレート化合物は、熱架橋反応により安定な架橋塗布層を形成することができる。それに対して、二軸延伸PETフィルムに前記塗布液を塗布、乾燥させて得た塗布層の場合には、熱処理による基材フィルムの透明性の悪化、物性の変動を小さくするため、熱量を抑制せざるを得ない。そのため、熱架橋反応を行うのに熱量が不足し、均一な架橋塗布層を形成することができない。

本発明において、最終的に得られる塗布層の塗布量は、 $0.02\sim0.5g/m^2$ であることが好ましい。塗布層の塗布量が $0.02g/m^2$ 未満であると、接着性に対する効果がほとんどなくなるばかりでなく、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分となりやすくなる。一方、塗布量が $0.5g/m^2$ を越える場合も、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分となりやすくなる。

本発明で得られた易接着性ポリエステルフィルムの塗布層は、電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層に対して良好な接着性を有するだけでなく、光学用途以外でも良好な接着強度が得られる。具体的には、写真感光層、ジアゾ感光層、マット層、磁性層、インクジェットインキ受容層、ハードコート層、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、印刷インキやUVインキ、ドライラミネートや押し出しラミネート等の接着剤、金属あるいは無機物またはそれらの酸化物の真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVD、プラズマ重合等で得られる薄膜層、有機バリアー層等が挙げられる。

(光学用積層ポリエステルフィルムの製造)

5

10

15

20

25 本発明の光学用積層ポリエステルフィルムの製造方法について、PETフィルムを例にして説明するが、当然これに限定されるものではない。

前記の易接着性ポリエステルフィルムの少なくとも片面の塗布層に、前記の電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂を含むハードコート層形成用塗布液を塗布する。塗布液は特に希釈する必要はないが、塗

布液の粘度、濡れ性、塗布層の厚み等に応じて、有機溶剤により希釈してもよい。ハードコート層は、前記の易接着ポリエステルフィルムの少なくとも片面の塗布層上に前記ハードコート層形成用塗布液を塗布後、必要に応じて乾燥させた後、硬化型樹脂の硬化条件に合わせて、電子線または紫外線を照射し、及び加熱することにより塗布層を硬化させることにより、ハードコート層を形成する。

本発明において、ハードコート層の厚みは、 $1\sim15\,\mu\,\mathrm{m}$ であることが好ましい。ハードコート層の厚みが $1\,\mu\,\mathrm{m}$ 未満であると、ハードコート層としての耐薬品性、耐擦傷性、防汚性等に対する効果がほとんどなくなる。一方、厚みが $15\,\mu\,\mathrm{m}$ を越えるとハードコート層のフレキシブル性が低下し、亀裂等が発生する可能性が増加する。

本発明で得られた光学用積層ポリエステルフィルムは、広範囲の用途に使用できるが、特にさらにハードコート層の上に反射防止層を形成することにより、良好な反射防止フィルムとすることができる。このような反射防止層の形成には、高屈折率のZnO、 TiO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 等または低屈折率の MgF_2 、 SiO_2 等の無機質材料や、金属材料を単層または多層設けることにより行われる。これらの層は、蒸着、スパッタリング、プラズマCVD等か、高屈折率または低屈折率の無機質材料や金属材料等を含有する樹脂組成物からなる塗布層を、単層または多層で形成される。

20 実施例

5

10

15

次に、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は当然 以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた評価方法は以下 の通りである。

(1) 全光線透過率

25 JIS K7105に準拠し、濁度計(日本電色工業株式会社製、NDH2000)を使用して、フィルムの全光線透過率を求めた。

(2) ガラス転移温度

JIS K7121に準拠し、示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ株式会社製、DSC6200) を使用して、25~300℃の温度範囲にわたって

20℃/minで昇温させ、DSC曲線から得られた補外ガラス転移開始温度をガラス転移温度とした。

(3) 密着性

5

10

15

25

ハードコートフィルムをJIS-K5400の8.5.1記載に準じた試験方法を用いて、ハードコート層と基材フィルムとの密着性を求める。

具体的には、隙間間隔2mmのカッターガイドを用いて、ハードコート層を貫通して基材フィルムに達する100個のマス目状の切り傷をハードコート層面につける。次いで、セロハン粘着テープ(ニチバン製、405番;24mm幅)をマス目状の切り傷面に貼り付け、消しゴムでこすって完全に付着させる。その後、垂直にセロハン粘着テープをハードコートフィルムのハードコート層面から引き剥がして、ハードコートフィルムのハードコート層面から剥がれたマス目の数を目視で数え、下記の式からハードコート層と基材フィルムとの密着性を求める。なお、マス目の中で部分的に剥離しているものも剥がれたマス目として数える

密着性 (%) = $(1- 剥がれたマス目の数/100) \times 100$

(4) 耐湿熱性

前記のハードコートフィルムを、高温高湿槽中で60℃、95RH%の環境下500時間放置し、次いで、ハードコートフィルムを取りだし、室温で12時間放置した。

20 その後、前記(3)と同様の方法でハードコート層と基材フィルムとの密着性 を求め、下記の基準でランク分けをした。

 $\bigcirc: 100\%$

〇:96%以上100%未満

△:80%以上96%未満

×:80%未満

(5) 干渉縞改善性(虹彩状色彩)

前記のハードコートフィルムを10cm(フィルム幅方向)×15cm(フィルム長手方向)の面積に切り出し、試料フィルムを作成した。得られた試料フィルムのハードコート層面とは反対面に、黒色光沢テープ(日東電工株式会社製、

ビニルテープ No21; 黒)を貼り合わせた。この試料フィルムのハードコート面を上面にして、3波長形昼白色(ナショナル パルック、F.L 15EX-N 15W)を 光源として、斜め上から目視でもっとも反射が強く見える位置関係(光源からの 距離 $40\sim60$ cm、 $15\sim45$ °の角度)で観察した。

目視で観察した結果を、下記の基準でランク分けをする。なお、観察は該評価 に精通した5名で行ない、最も多いランクを評価ランクとする。仮に、2つのランクで同数となった場合には、3つに分かれたランクの中心を採用した。例えば、◎と○が各2名で△が1名の場合は○を、◎が1名で○と△が各2名の場合には○を、◎と△が各2名で○が1名の場合には○を、それぞれ採用する。

◎:あらゆる角度からの観察でも虹彩状色彩が見られない

○:ある角度によっては僅かに虹彩状色彩が見られる

△:僅かに虹彩状色彩が観察される

×:はっきりとした虹彩状色彩が観察される

(ポリエステル樹脂の重合)

5

10

25

15 撹拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備するステンレススチール製オートクレープに、ジメチルテレフタレート186質量部、ジメチルイソフタレート186質量部、ジメチル 5ーナトリウムスルホイソフタレート23.7部、ネオペンチルグリコール137質量部、エチレングリコール191質量部、およびテトラーnーブチルチタネート0.5質量部を仕込み、160℃から220℃まで、4時間かけてエステル交換反応を行った。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、29Paの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステル樹脂(A-1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂は、淡黄色透明であった。

同様の方法で、別の組成の共重合ポリエステル樹脂(A-2、A-3、A-4)を得た。これらの共重合ポリエステル樹脂に対し、NMRで測定した組成および重量平均分子量の結果を表1に示す。

表1

		共重合組成 (モル%)			
		A-1	A-2	A-3	A-4
ジカルボ	テレフタル酸	80	47	85	85
	アジピン酸			10	
ン酸成分	イソフタル酸	15	47		6
	5 ーナトリウムスルホ イソフタル酸	5	2. 5	5	9
	エチレングリコール	85	70	70	85
グリコー	ネオペンチルグリコール	15	_	_	15
ル	1, 4-ブタンジオール			30	
成分	ビスフェノールAのエチ レンオキサイド付加物		. 30		
物性	重量平均分子量	55, 000	53, 000	60, 000	8, 000
	ガラス転移温度 (℃)	65	75	45	63

実施例1

5

10

15

(1) ポリエステルの水分散液の調整

撹拌機、温度計と還流装置を備えた反応器に、ポリエステル樹脂(A-1) 2 0質量部、エチレングリコールモノブチルエーテル15質量部を入れ、100℃で加熱、撹拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、水65質量部をポリエステル溶液に撹拌しつつ徐々に添加した。添加後、液を撹拌しつつ室温まで冷却して、固形分20質量%の乳白色のポリエステルの水分散液(B-1)を作成した。同様にポリエステル樹脂(A-1)の代わりにポリエステル樹脂(A-2)~(A-4)を使用して、水分散液を作成し、それぞれ水分散液(B-2)~(B-4)とした。

(2) 塗布液の調整

得られたポリエステル水分散液(B-1)40質量部、ヒドロキシビス(ラクタト)チタンの44質量%溶液(松本製薬(株)製、TC310)18質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、

カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-1)と略記する)。

(3) 塗布層を有する易接着性ポリエステルフィルムの製造

フィルム原料ポリマーとして、固有粘度が0.62d1/gで、かつ粒子を実質上含有していないPET樹脂ペレットを、133Paの減圧下、<math>135℃で6時間乾燥した。その後、二軸押し出し機に供給し、約280℃でシート状に溶融押し出しして、表面温度20℃に保った回転冷却金属ロール上で静電印加法により急冷密着固化させ、厚さ 1400μ の未延伸PETシートを得た。

この未延伸PETシートを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して、一軸延伸PETフィルムを得た。

次いで、前記塗布液(C-1)をリバースロール法でPETフィルムの片面に 乾燥後の塗布量が 0.5 g/m^2 になるように塗布した後、80 Cで20 秒間乾燥した。乾燥後、引続いてテンターで、120 Cで幅方向に4.0 倍に延伸し、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、230 Cで0.5 秒間加熱し、さらに230 Cで10 秒間 3 %の幅方向の弛緩処理を行ない、厚さ 100μ mの片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムを得た。

(4) ハードコートフィルムの製造

20 前記の易接着性ポリエステルフィルムの塗布面に、ハードコート剤(大日精化製、セイカビームEXF01(B);固形分100質量%)5質量部にメチルエチルケトン5質量部を加えた溶液を、#8ワイヤバーを用いて塗布し、70℃で1分間乾燥し溶剤を除去した。次いで、ハードコート層を塗布したフィルムを送り速度5m/分で走行させながら、高圧水銀灯を用いて照射エネルギー200m J/cm²、照射距離15cmの条件下で、ハードコート層面に紫外線を照射し、厚み3μmのハードコート層を有するハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

実施例2

5

10

15

ポリエステル水分散液(B-2)48質量部、ヒドロキシビス(ラクタト)チタンの44質量%溶液(松本製薬(株)製、TC310)15質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-2)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

10

15

20

25

5

実施例3

ポリエステル水分散液(B-3)12質量部、ジイソプロポキシビス(トリエタノールアミナト)チタンの80質量%溶液(松本製薬(株)製、TC400)17質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックスNo6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-3)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

実施例4

ポリエステル水分散液 (B-4) 24質量部、ジイソプロポキシビス (アセチルアセナト) チタンの11質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤 (花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー) をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子 (触媒化成工業製、カタロイドSI80P; 平均粒径80nm) 水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した (

以下、塗布液(C-4)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

5 実施例5

ポリエステル水分散液(B-4)32質量部、ジルコニウムアセテート10質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-5)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

15

20

10

比較例1

ポリエステル水分散液(B-1)80質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックスNo6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-6)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

25

比較例2

ポリエステル水分散液(B-1)64質量部、ブロックイソシアネート基を有する自己架橋型ポリウレタン樹脂(第一工業製薬製、エラストロンH-3)10質量部、エラストロン用触媒(第一工業製薬製、Cat64)1質量部、さらに

アニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-7)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様にして、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

比較例3

5

10

15

20

25

ヒドロキシビス(ラクタト)チタンの44質量%溶液(松本製薬(株)製、T C310)40質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-8)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

比較例4

ポリエステル水分散液(B-2)32質量部、ブロックイソシアネート基を有する自己架橋型ポリウレタン樹脂(第一工業製薬製、エラストロンH-3)5質量部、エラストロン用触媒(第一工業製薬製、Cat64)0.5質量部、酸化ニオブゾル10質量%水溶液(多木化学(株)製、SAM-0)64質量部、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-9)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様にして、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

比較例5

5

10

20

25

固形分濃度20質量%のアクリル樹脂エマルジョン(メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸/N-メチロールアクリルアミド=60/40/2/4;質量比)80質量部、ジーn-プトキシピス(トリエタノールアミナト)チタン3.2質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-10)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

15 比較例 6

固形分濃度20質量%のアクリル樹脂エマルジョン(メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸/N-メチロールアクリルアミド=25/75/4/2:質量比)48質量部、チタン変性水性樹脂(松本製薬(株)製、オルガチックスWS680)6.4質量部、水150質量部およびイソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤(花王株式会社製、ネオペレックスNo6Fパウダー)をそれぞれ塗布液に対し1質量%、コロイダルシリカ微粒子(触媒化成工業製、カタロイドSI80P;平均粒径80nm)水分散液を樹脂固形分に対しシリカとして2質量%添加し、塗布液を調製した(以下、塗布液(C-11)と略記する)。この塗布液を用いて、実施例1と同様の方法で、片面に塗布層を有する二軸延伸PETフィルムおよびハードコートフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

比較例7

易接着層形成用途布液を用いない以外は実施例1と同様にして未コートの二軸

延伸PETフィルムを得た。この未コートフィルムの片面に、実施例1と同様の 方法でハードコート層を形成させたハードコートフィルムを作成した。評価結果 を表2に示す。

5 比較例 8

電子顕微鏡で観察した粒子径(幅/長さ)が0.01-0.02μm/0.05-0.1μmである、酸化チタン超微粒子(石原産業製、TTO-S-1)10質量部に水90質量部を加えて、分散器(AUTO CELL MASTER CM-200)で5000rpm、30分間分散し、濃度が10質量%の酸化チタン粒子の水分散液Aを作成した。

10 次いで、ポリエステル水分散液(B-4)30質量部、水150質量部および イソプロピルアルコール100質量部をそれぞれ混合し、さらにアニオン系界面 活性剤(花王株式会社製、ネオペレックス No6Fパウダー)を塗布液に対し1質量 %添加し、ポリエステルの水性分散液Bを調整した。前記で調整した酸化チタン 粒子の水分散液Aを、ポリエステルの水性分散液Bに対し30質量部添加し、塗 布液を調整した。しかしながら、前記塗布液中で酸化チタン微粒子がゲル状になって沈降したため、基材フィルムへの塗布を止めた。

表 2

	塗布層の樹脂組成物の構成			特性値				
,	樹脂 A	他の樹脂	化合物 B	組成比 (A) / (B)	全光 線透 過率 (%)	密着性(%)	耐湿熱性	干涉縞
実施例 1	A-1	_	ヒト [*] ロキシヒ [*] ス (ラ <i>ク</i> タト) チタン	50. 3/49. 7	90	100	0	0
実施例 2	A-2		"	59. 3/40. 7	89	100	0	0
実施例 3	A-3	_	シ゜イソフ゜ロホ゜キシ ヒ゛ス(トリエタノール アミナト)チタン	15. 0/85. 0	90	100	0	0
実施例 4	^A-4		シ゜イソフ゜ロホ゜キシ ヒ゛ス(アセチルアセナ ト)チタン	30. 4/69. 6	91 .	100	0	0
実施例 5	A-4	_	シ゛ルコニウムアセテー ト	39. 0/61. 0	90	100	0	0
比較例	A-1		_		90	90	Δ	×
比較例 2	A-1	架橋ポリウレタン	_		91	100	0	×
比較例 3		_	ヒト* ロキシヒ* ス (ラ クタト) チタン	· —	83	20	1	Δ
比較例 4	A-2	架橋ポリウレタン			89	80	×	0
比較例 5		アクリル	シ゛ーnーフ゛トキシヒ ゛ス(トリエタノールア ミナト)チタン		90	100	0	×
比較例 6		アクリルチタン変性 樹脂		_	90	100	0	×
比較例 7			_		92	0		×
比較例 8	A-4							

産業上の利用可能性

5

10

本発明の光学用易接着ポリエステルフィルムは、該フィルムの易接着層にハードコート層を積層した際に、外光の写り込み、ぎらつき、虹彩状色彩等を抑制する反射防止性に優れ、かつハードコート層との密着性及び高温高湿下での密着性(耐湿熱性)に優れるため、タッチパネル、液晶ディスプレイ(LCD)、テレビやコンピューターのブラウン管(CRT)、プラズマディスプレイ(PDP)、装飾材等の表示画面の前面に装着して、外光の写り込み、ぎらつき、虹彩状色彩等を抑制する反射防止性を付与する反射防止フィルムの基材フィルムとして好適である。さらに、易接着層に被覆される層との密着性及び高温高湿下での密着性(耐湿熱性)に優れるため、易接着層に被覆される層として、光学用途で使用されるハードコート層のみならず、写真感光層、ジアゾ感光層、マット層、インキ層、接着剤層、熱硬化樹脂層、UV硬化樹脂層、金属あるいは無機酸化物の蒸着層、等の広範囲な素材を有する用途にも使用可能である。

請求の範囲

1. 二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、水性ポリエステル樹脂 (A) と、水溶性のチタンキレート化合物、水溶性のチタンアシレート化合物、水溶性のジルコニウムキレート化合物、または水溶性のジルコニウムアシレート 化合物の少なくとも1種(B)とを主たる構成成分とし、(A)/(B)の混合比(質量比)が10/90~95/5である樹脂組成物を含む水系塗布液を塗布、乾燥した後、少なくとも一方向に延伸された塗布層を積層してなることを特徴とする光学用易接着性ポリエステルフィルム。

10

25

5

- 2. 前記の易接着性ポリエステルフィルムは、全光線透過率が85%以上であることを特徴とする請求項1記載の光学用易接着性ポリエステルフィルム。
- 3. 前記の水性ポリエステル樹脂(A)が、スルホン酸金属塩基を含有する芳香 族ジカルボン酸成分をポリエステルの全ジカルボン酸成分に対し1~10モル% 含有する共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載 の光学用易接着性ポリエステルフィルム。
- 4. 前記の水性ポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度が40℃以上である 20 ことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の光学用易接着性ポリエステル フィルム。
 - 5. 請求項1~4のいずれかに記載の光学用易接着性ポリエステルフィルムの塗布層の少なくとも片面に、電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層を積層してなる光学用積層ポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/012325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08J7/04, B32B27/36, G02B1/10						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SE.	ARCHED					
Minimum docum	entation searched (classification system followed by cla					
Int.Cl ⁷ B32B1/00-35/00, C08J7/04, G02B1/10-1/12						
Documentation s	earched other than minimum documentation to the external	nt that such documents are included in the	fields searched			
		roku Jitsuyo Shinan Koho tsuyo Shinan Toroku Koho	1994-2004 1996-2004			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of c	lata base and, where practicable, search te	rms used)			
·			•			
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.			
A	JP 2001-96696 A (Toyobo Co.,	Ltd.),	1-5			
	10 April, 2001 (10.04.01), Claims 1, 2	·				
	(Family: none)					
	(1000012)	•				
· A	JP 63-267550 A (Toyobo Co.,		1-5			
	04 November, 1988 (04.11.88),		•			
ļ i	Page 1, lower left column, li page 4, upper left column, li					
}	page 4, upper right column, 1					
	(Family: none)					
	•		•			
.		. !	,			
			•			
	·					
, ,						
Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
	gories of cited documents:	"T" later document published after the inte				
	efining the general state of the art which is not considered icular relevance	date and not in conflict with the application the principle or theory underlying the in				
	cation or patent but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the	laimed invention cannot be			
filing date "L" document w	hich may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone				
cited to esta	ablish the publication date of another citation or other on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	laimed invention cannot be			
"O" document re	ferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	combined with one or more other such	documents, such combination			
	ublished prior to the international filing date but later than. date claimed	being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent if				
	completion of the international search	Date of mailing of the international sear				
08 Sept	08 September, 2004 (08.09.04) 28 September, 2004 (28.09.04)					
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer				
oapane:						
Facsimile No. Telephone No. Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)						
1 00 m t C1/19W/51	o (second sileer) (January 2004)					

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08J 7/04, B32B 27/36, G02B 1/10

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl'B32B · 1/00- 35/00, C08 J 7/04, G02B 1/10- 1/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献					
引用文献の	·	関連する			
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号			
. A	JP 2001-96696 A (東洋紡績株式会社) 2001.04.10、【請求項1】、【請求項2】 (ファミリー なし)	1-5			
A	JP 63-267550 A (東洋紡績株式会社) 1988.11.04、第1頁左下欄第5-13行、第4頁左上欄 第20行-第4頁右上欄第8行 (ファミリーなし)	1-5			
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。 □ パテントファミリーに関する別紙を参照。					

」し傾い続きにも又臥か列争されている。

___ パアントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

--国際調査を完了した日 - 08.09.2004 国際調査報告の発送日 **28.** 9. 2004 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 9268 4 J 日本国特許庁(ISA/JP) 森川 聡 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号